

Rec'd PCT/PTO 29 APR 2005 X2  
PCT/JP03/14014  
REC'D 21 MAR 31.10.03  
WIPO

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年 1 1 月    7 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 3 2 4 1 7 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 2 - 3 2 4 1 7 9 ]

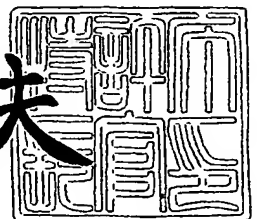
出    願            人            三 菱 化 学 株 式 会 社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 0 月 2 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 J09473

【提出日】 平成14年11月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明の名称】 アルミニウム電解コンデンサ

【請求項の数】 3

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱化学株式会社内

【氏名】 武田 政幸

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱化学株式会社内

【氏名】 宮内 博夫

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱化学株式会社内

【氏名】 宇恵 誠

【特許出願人】

【識別番号】 000005968

【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100103997

【弁理士】

【氏名又は名称】 長谷川 暁司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 035035

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルミニウム電解コンデンサ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 陽極、アルミニウムからなる陰極、及び含フッ素アニオンのオニウム塩を含有する電解液からなるアルミニウム電解コンデンサであって、125℃で50時間加熱した後のアルミニウム電解コンデンサ中の陰極の表面をX線光電子分光法(XPS)により分析した場合、Al2pスペクトルのピークトップが74.0～75.8 eVであることを特徴とするアルミニウム電解コンデンサ。

【請求項 2】 含フッ素アニオンが、下記一般式で表されるアニオンであることを特徴とする請求項 1 に記載のアルミニウム電解コンデンサ。



(式中、Mは、B、Al、P、Nb、Sb及びTaからなる群から選ばれる元素を表し、nは4または6の数を表す)

【請求項 3】 オニウム塩が、第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩、第四級イミダゾリウム塩、第四級アミジニウム塩及びアンモニウム塩からなる群から選ばれるものであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のアルミニウム電解コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、アルミニウム電解コンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】

アルミニウム電解コンデンサは、小型でありながら大きな静電容量を有する点に特徴があり、低周波のフィルターやバイパス用に多用されている。アルミニウム電解コンデンサは、一般に陽極箔と陰極箔とを両端の短絡を防ぐセパレータを介して巻回し、これをケースに収納して密封した構造を有する(図1及び図2参照)。陽極箔には誘電体層として絶縁性酸化皮膜を形成したアルミニウムが使用

され、陰極箔にはエッチング処理を施したアルミニウム箔が一般に使用されている。そして、陽極と陰極の間に介在するセパレータには電解液が含浸されており、真の陰極として機能している。

#### 【0003】

電解液特性の中でも電気伝導率は、電解コンデンサのエネルギー損失やインピーダンス特性等に直接関わることから、高い電気伝導率を有する電解液の開発が盛んに行われている。例えば、γ-ブチロラクトン等の非プロトン性溶媒にフタル酸やマレイン酸等の第四級アンモニウム塩（例えば、特許文献1、特許文献2など）や第四級アミジニウム塩（例えば、特許文献3、特許文献4など）を溶解した電解液が提案されている。しかし、これらの電解液は、イオンの移動度が十分でなく、また陽極アルミニウムの化成性も不十分であるため、一般に定格電圧が35V以下のコンデンサにしか用いることができない。

#### 【0004】

##### 【特許文献1】

特開昭62-145715号公報

##### 【特許文献2】

特開昭62-145713号公報

##### 【特許文献3】

WO95/15572号パンフレット

##### 【特許文献4】

特開平9-283379号公報

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

そこで、電気伝導率が高く、熱安定性に優れ、耐電圧のより高い電解コンデンサ用電解液、およびインピーダンスがより低く、熱安定性に優れ、耐電圧のより高い電解コンデンサが求められている。

本発明者等は、先にテトラフルオロアルミン酸イオンを含有する電解コンデンサ用電解液は、これらの性能を満足することを見出した（特願平2002-135387号）。しかしながら、この電解液を用いた電解コンデンサは、初期に有

している高電気伝導率、熱安定性、耐電圧性などの特性を長期間維持することが難しいという問題がある。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、テトラフルオロアルミン酸イオンを含む電解液を用いたアルミニウム電解コンデンサについて、長期間の使用により性能が著しく劣化したものと性能があまり劣化しなかったものについて、その電極表面を詳細に検討した結果、性能劣化が著しいものは陰極のアルミニウムがフッ素化されていることを見出した。

#### 【0007】

フタル酸、マレイン酸等の第四級アンモニウム塩や第四級アミジニウム塩などの電解質をγ-ブチロラクトンのような非プロトン性極性溶媒中に溶解した電解液を用いる従来のアルミニウム電解コンデンサでは、陰極表面がフッ素化されるということはないので、この陰極表面がフッ素化されることが性能劣化の原因であることを突きとめた。そして、特定の加速試験を行った後の陰極の表面をX線光電子分光法により分析した場合の $Al\ 2p$ スペクトルが $74.0 \sim 75.8\ eV$ の範囲にある、陰極のフッ素化が起こりにくいアルミニウム電解コンデンサは、上記課題、特に寿命特性が改善され、長期安定的に使用しうること見出し、本発明に到達した。

#### 【0008】

即ち、本発明の要旨は、陽極、アルミニウムからなる陰極、及び含フッ素アニオンのオニウム塩を含有する電解液からなるアルミニウム電解コンデンサであって、 $125^\circ C$ で50時間加熱した後のアルミニウム電解コンデンサ中の陰極の表面をX線光電子分光法(XPS)により分析した場合、 $Al\ 2p$ スペクトルのピークトップが $74.0 \sim 75.8\ eV$ であることを特徴とするアルミニウム電解コンデンサに存する。

#### 【0009】

##### 【発明の実施の形態】

以下に本発明につき、更に詳細に説明する。

本発明に係るアルミニウム電解コンデンサの基本構成は、従来公知のアルミニウム電解コンデンサと同様であり、陽極と陰極とが、電解液を含浸したセパレータを介してケースに収納されている。

#### 【0010】

陽極としては、従来のアルミニウム電解コンデンサと同じく、アルミニウムの表面に酸化アルミニウム皮膜層を形成したものが用いられる。アルミニウムとしては、通常純度99.9%以上のアルミニウムが用いられる。酸化アルミニウム皮膜層は、アルミニウムを酸性溶液中で化学的あるいは電気化学的なエッチングにより拡面処理した後、アジピン酸アンモニウムやホウ酸、リン酸等の水溶液中で化成処理を行うことなどにより形成することができる。陽極の厚さは、通常50～500 $\mu$ mである。

#### 【0011】

陰極としては、アルミニウムまたはアルミニウム合金が用いられる。アルミニウムとしては、純度99.9%以上のものが用いられる、アルミニウム合金としては、アルミニウム含量99%程度のものが用いられる。アルミニウムの表面はエッチングにより、拡面処理されていてもよい。中でも耐水和性に優れる純度99.9%のアルミニウム、アルミニウム-銅合金などのように耐食性に優れるアルミニウム合金、陽極酸化やチタン蒸着などの表面処理を施したものなどが表面のフッ素化が起こりにくいので好ましい。陰極の厚さは、通常20～200 $\mu$ mである。

#### 【0012】

セパレータとしては、マニラ紙、クラフト紙等の紙、ガラス繊維、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリフェニレンスルフィド等の不織布などが用いられるが、なかでもマニラ紙が好ましい。

#### 【0013】

電解液は、含フッ素アニオンのオニウム塩とこれを溶解する溶媒とから主としてなる。

電解液中の水分は少ない方がよく、通常は水分量が5000ppm以下のものを用いる。水分量が1000ppm以下、特に100ppm以下のものが好まし

い。

#### 【0014】

含フッ素アニオンとしては、一般式 $MF_n^-$ で表されるアニオン（式中、Mは、B、Al、P、Nb、Sb及びTaからなる群から選ばれる元素を表し、nはMの価数によって決まる4または6の数を表す。）、パーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）イミドアニオン、トリス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチドアニオン、パーフルオロアルキルフルオロホウ酸アニオン、パーフルオロアルキルフルオロリン酸アニオン等を挙げることができる。なかでも一般式 $MF_n^-$ で表されるアニオンが好ましい。

#### 【0015】

一般式 $MF_n^-$ で表されるアニオンの具体例としては、テトラフルオロホウ酸イオン、テトラフルオロアルミン酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、ヘキサフルオロニオブ酸イオン、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン、ヘキサフルオロタンタル酸イオンを挙げることができる。中でも、電気伝導率が高く、熱安定性に優れ、かつ耐電圧性の高い電解液を得ることができるので、テトラフルオロアルミン酸イオン（ $AlF_4^-$ ）が好ましい。

含フッ素アニオンは1種でも2種以上を併用してもよいが、アニオンとしてテトラフルオロアルミン酸イオンと他の含フッ素アニオンとを併用する場合には、含フッ素アニオン中のテトラフルオロアルミン酸イオンの割合は、好ましくは5～100モル%、より好ましくは30～100モル%、特に好ましくは、50～100モル%である。最も好ましくは含フッ素アニオンとしてテトラフルオロアルミン酸イオンのみを用いることである。

#### 【0016】

オニウム塩としては、第四級オニウム塩、アンモニウム塩などが挙げられ、第四級オニウム塩としては、第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩、第四級イミダゾリウム塩、第四級アミジニウム塩などが挙げられる。

#### 【0017】

第四級アンモニウム塩の第四級アンモニウムイオンとしては、以下のものが挙げられる。

## (1) テトラアルキルアンモニウム

テトラメチルアンモニウム、エチルトリメチルアンモニウム、ジエチルジメチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、トリメチルー*n*-プロピルアンモニウム、トリメチルイソプロピルアンモニウム、トリメチルー*n*-ブチルアンモニウム、トリメチルイソブチルアンモニウム、トリメチルー*t*-ブチルアンモニウム、トリメチルー*n*-ヘキシルアンモニウム、ジメチルジ*n*-プロピルアンモニウム、ジメチルジイソプロピルアンモニウム、ジメチルー*n*-プロピルイソプロピルアンモニウム、メチルトリ*n*-プロピルアンモニウム、メチルトリイソプロピルアンモニウム、メチルジ*n*-プロピルイソプロピルアンモニウム、メチルー*n*-プロピルジイソプロピルアンモニウム、トリエチルー*n*-プロピルアンモニウム、トリエチルイソプロピルアンモニウム、トリエチルー*n*-ブチルアンモニウム、トリエチルイソブチルアンモニウム、トリエチルー*t*-ブチルアンモニウム、ジメチルジ*n*-ブチルアンモニウム、ジメチルジイソブチルアンモニウム、ジメチルジ*t*-ブチルアンモニウム、ジメチルー*n*-ブチルエチルアンモニウム、ジメチルイソブチルエチルアンモニウム、ジメチルー*t*-ブチルエチルアンモニウム、ジメチルー*n*-ブチルイソブチルアンモニウム、ジメチルー*n*-ブチルー*t*-ブチルアンモニウム、ジメチルイソブチルー*t*-ブチルアンモニウム、ジエチルジ*n*-プロピルアンモニウム、ジエチルジイソプロピルアンモニウム、ジエチルー*n*-プロピルイソプロピルアンモニウム、エチルトリ*n*-プロピルアンモニウム、エチルトリイソプロピルアンモニウム、エチルジ*n*-プロピルイソプロピルアンモニウム、エチルー*n*-プロピルジイソプロピルアンモニウム、ジエチルメチルー*n*-プロピルアンモニウム、エチルジメチルー*n*-プロピルアンモニウム、エチルメチルジ*n*-プロピルアンモニウム、ジエチルメチルイソプロピルアンモニウム、エチルジメチルイソプロピルアンモニウム、エチルメチルジイソプロピルアンモニウム、エチルメチルー*n*-プロピルイソプロピルアンモニウム、テトラ*n*-プロピルアンモニウム、テトライソプロピルアンモニウム、*n*-プロピルトリイソプロピルアンモニウム、ジ*n*-プロピルジイソプロピルアンモニウム、トリ*n*-プロピルイソプロピルアンモニウム、トリメチルブチルアンモニウム、トリメチ

ルペンチルアンモニウム、トリメチルヘキシルアンモニウム、トリメチルヘプチルアンモニウム、トリメチルオクチルアンモニウム、トリメチルノニルアンモニウム、トリメチルデシルアンモニウム、トリメチルウンデシルアンモニウム、トリメチルドデシルアンモニウムなどが挙げられる。

#### 【0018】

##### (2) 芳香族置換アンモニウム

トリメチルフェニルアンモニウム、テトラフェニルアンモニウムなどが挙げられる。

##### (3) 脂肪族環状アンモニウム

N, N-ジメチルピロリジニウム、N-エチル-N-メチルピロリジニウム、N, N-ジエチルピロリジニウム、N, N-テトラメチレンピロリジニウムなどのピロリジニウム；N, N-ジメチルピペリジニウム、N-エチル-N-メチルピペリジニウム、N, N-ジエチルピペリジニウム、N, N-テトラメチレンピペリジニウム、N, N-ペンタメチレンピペリジニウムなどのピペリジニウム；N, N-ジメチルモルホリニウム、N-エチル-N-メチルモルホリニウム、N, N-ジエチルモルホリニウムなどのモルホリニウムなどが挙げられる。

#### 【0019】

##### (4) 含窒素ヘテロ環芳香族化合物のイオン

N-メチルピリジニウム、N-エチルピリジニウム、N-n-プロピルピリジニウム、N-イソプロピルピリジニウム、N-n-ブチルピリジニウムなどのピリジニウムが挙げられる。

#### 【0020】

第四級ホスホニウム塩の第四級ホスホニウムイオンとしては、テトラメチルホスホニウム、トリエチルメチルホスホニウム、テトラエチルホスホニウムなどが挙げられる。

#### 【0021】

第四級イミダゾリウム塩の第四級イミダゾリウムイオンとしては、1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、1

, 3-ジエチルイミダゾリウム、1, 2-ジエチル-3-メチルイミダゾリウム、1, 3-ジエチル-2-メチルイミダゾリウム、1, 2-ジメチル-3-n-プロピルイミダゾリウム、1-n-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、1-メチル-3-n-プロピル-2, 4-ジメチルイミダゾリウム、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリウム、1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルイミダゾリウム、2-エチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2-n-プロピルイミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2-n-ペンチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2-n-ヘプチルイミダゾリウム、1, 3, 4-トリメチルイミダゾリウム、2-エチル-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチルベンゾイミダゾリウム、1-フェニル-3-メチルイミダゾリウム、1-ベンジル-3-メチルイミダゾリウム、1-フェニル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-ベンジル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、2-フェニル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、2-ベンジル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2-n-ウンデシルイミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2-n-ヘプタデシルイミダゾリウム 2-(2'-ヒドロキシ)エチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-(2'-ヒドロキシ)エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、2-エトキシメチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-エトキシメチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムなどが挙げられる。

#### 【0022】

第四級アミジニウム塩の第四級アミジニウムイオンとしては、以下のものが挙げられる。

##### (1) 第四級イミダゾリニウム

1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリニウム、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1, 3-ジエチルイミダゾリニウム、1, 2-ジエチル-3-メチルイミダゾリニウム、1, 3-ジエチル-2-メチルイミダゾリニウム、1, 2-ジメチル-3-n-プロピルイミダゾリニウム、1-n-ブチル-3-メチルイミダゾリニウム、1-メチル-3-n-プロピル-2, 4-ジメチルイ

ミダゾリニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム、2-エチル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-n-プロピルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-n-ペンチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-n-ヘプチルイミダゾリニウム、1, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウム、2-エチル-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウム、1-フェニル-3-メチルイミダゾリニウム、1-ベンジル-3-メチルイミダゾリニウム、1-フェニル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1-ベンジル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム、2-フェニル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、2-ベンジル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウムなどが挙げられる。

### 【0023】

#### (2) 第四級テトラヒドロピリミジニウム

1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 3-ジエチルテトラヒドロピリミジニウム、1-エチル-3-メチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3-トリエチルテトラヒドロピリミジニウム、1-エチル-2, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、2-エチル-1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 2-ジエチル-3-メチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 3-ジエチル-2-メチルテトラヒドロピリミジニウム、5-メチル-1, 5-ジアザビシクロ〔4. 3. 0〕ノネニウム-5、8-メチル-1, 8-ジアザビシクロ〔4. 0〕ウンデセニウム-7などが挙げられる。

### 【0024】

#### (3) ヒドロキシル基、エーテル基などを有する第四級アミジニウムイオン

1, 3-ジメチル-2-n-ウンデシルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-n-ヘプタデシルイミダゾリニウム、2-(2'-ヒドロキシ)エチル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1-(2'-ヒドロキシ)エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム、2-エトキシメチル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1-エトキシメチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1, 2, 3-トリメチル-1, 4-ジヒドロピリミジニウムなどが挙げられる。

### 【0025】

アミン塩のアミンとしては、トリメチルアミン、エチルジメチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、ピコリン、ピリミジン、ピリダジン、N-メチルイミダゾール、1, 5-ジアザビシクロ〔4. 3. 0〕ノネン-5, 1, 8-ジアザビシクロ〔5. 4. 0〕ウンデン-7などの第三級アミン；ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、イソブチルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、ヘキサメチレンイミンなどの第二級アミン；エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、t-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、2-エチルヘキシルアミンなどの第一級アミン；3-メトキシプロピルアミン、3-エトキシプロピルアミンなどのエーテル基を有するアミン；アンモニアなどが挙げられる。

アンモニウム塩のアンモニウムイオンは、 $\text{NH}_4^+$ である。

#### 【0026】

これらのなかでも、得られる電解液の電気伝導率が高く、また、陰極のアルミニウムの腐食を抑制できるので、好ましいのは第四級オニウム、より好ましいのは第四級アミジニウム塩、最も好ましいのは第四級イミダゾリニウムである。第四級イミダゾリニウムのなかで好ましいのは、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウムである。

また、第四級オニウムイオンの炭素数の和は、高い電気伝導率の電解液を得るという観点から4~12が好ましい。

#### 【0027】

電解液中の含フッ素アニオンのオニウム塩の濃度は、低いほど電解コンデンサ用電解液の耐電圧が増加する傾向にあるが、所望のコンデンサの定格電圧によって、決定すればよく、50重量%程度の濃厚溶液であっても、常温熔融塩であってもよいが、通常5重量%以上、好ましくは10重量%以上であり、通常40重量%以下、好ましくは35重量%以下である。含フッ素アニオンのオニウム塩の含有量が低すぎると電気伝導率が低く、また高すぎると電解液の粘度が増加したり、低温で析出が起こりやすくなる。

#### 【0028】

電解液は、含フッ素アニオン以外のアニオン成分を含んでいてもよい。これら

の具体的な例としては、フタル酸水素イオン、フタル酸イオン、マレイン酸水素イオン、マレイン酸イオン、サリチル酸イオン、安息香酸イオン、アジピン酸水素イオン、アジピン酸イオン等のカルボン酸イオン；ベンゼンスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン等のスルホン酸イオン；ホウ酸イオン、リン酸イオン等の無機オキソ酸イオンを挙げることができる。

#### 【0029】

なかでも、高い電気伝導率を有する電解液が得られ、熱安定性にも優れるので、フタル酸水素イオンが好ましい。フタル酸水素塩を含フッ素アニオンのオニウム塩と混合して用いる場合、含フッ素アニオンのオニウム塩が主体となることが好ましく、塩の総重量に対して、含フッ素アニオンのオニウム塩が50重量%以上であることが好ましく、より好ましくは60重量%以上、更に好ましくは70重量%以上であり、含フッ素アニオンのオニウム塩の比率は高いほうが好ましい。

#### 【0030】

電解液が含フッ素アニオンのオニウム塩以外の塩を含んでいる場合、含フッ素アニオンのオニウム塩以外の塩の濃度は、通常0.1重量%以上、好ましくは1重量%以上であり、通常20重量%以下、好ましくは10重量%以下である。

なお、電解液中には、上述の電解質に加えて、p-ニトロ安息香酸、p-ニトロフェノール、m-ニトロアセトフェノンなどのニトロ化合物、リン酸モノブチル、リン酸ジブチル、リン酸ジオクチル、オクチルホスホン酸モノオクチルなどの酸性リン酸エステルなどの陰極のフッ素化を抑制する化合物を添加するのも好ましい。

#### 【0031】

電解液の溶媒としては、炭酸エステル、カルボン酸エステル、リン酸エステル、ニトリル、アミド、スルホン、アルコール、エーテル、スルホキシド、ウレア、ウレタンなどが挙げられる。

#### 【0032】

炭酸エステルとしては、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、炭

酸ジフェニル、炭酸メチルフェニル等の鎖状炭酸エステル；炭酸エチレン、炭酸プロピレン、2，3-ジメチル炭酸エチレン、炭酸ブチレン、炭酸ビニレン、2-ビニル炭酸エチレン等の環状炭酸エステルなどが挙げられる。

#### 【0033】

カルボン酸エステルとしては、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル等の脂肪族カルボン酸エステル；安息香酸メチル、安息香酸エチル等の芳香族カルボン酸エステル等の芳香族カルボン酸エステル； $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン等のラクトンなどが挙げられる。なかでも好ましいのは、 $\gamma$ -ブチロラクトンである。

#### 【0034】

リン酸エステルとしては、リン酸トリメチル、リン酸エチルジメチル、リン酸ジエチルメチル、リン酸トリエチル等が挙げられる。

ニトリルとしては、アセトニトリル、プロピオニトリル、メトキシアセトニトリル、メトキシプロピオニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、2-メチルグルタロニトリル等が挙げられる。

#### 【0035】

アミドとしては、N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリジノン等が挙げられる。

スルホンとしては、ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン、ジエチルスルホン、スルホラン、3-メチルスルホラン、2，4-ジメチルスルホラン等が挙げられる。なかでも好ましいのは、スルホラン及び3-メチルスルホランである。

#### 【0036】

アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等が挙げられる。

エーテルとしては、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコー

ルジエチルエーテル、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、2, 6-ジメチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等が挙げられる。

#### 【0037】

スルホキシドとしては、ジメチルスルホキシド、メチルエチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等が挙げられる。

ウレアとしては、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-2 (1H)-ピリミジノン等が挙げられる。

ウレタンとしては、3-メチル-2-オキサゾリジノン等が挙げられる。

#### 【0038】

これらの溶媒は単独で用いても、2種以上を混合してもよい。

電気伝導率の高い電解液が得られること、広い温度範囲で優れた特性を示すこと、電極材料を腐食しにくいことなどから、 $\gamma$ -ブチロラクトンが好ましい。また、熱安定性の点からはスルホラン、3-メチルスルホランが好ましい。スルホラン、3-メチルスルホランは $\gamma$ -ブチロラクトンと併用しても良い。

このような溶媒を用いることにより、使用環境温度105～150℃での動作を1000時間以上保証する、低インピーダンスで高耐電圧な電解コンデンサが得られる。

#### 【0039】

アルミニウム電解コンデンサは、通常、箔状の陽極と箔状の陰極とを、電解液を含浸したセパレータを介して巻回又は積層して形成した素子を外装ケースに収納し、外装ケースの開口端部に封口体を挿入し、外装ケースの端部を絞り加工して、封口することにより作製される。

外装ケースとしては、アルミニウム製や樹脂製のケースを用いることができるが、封口が容易で、安価なアルミニウム製ケースが好ましい。

#### 【0040】

封口体としては、ブチルゴム、テフロン (R) ゴムなどのゴムを用いることができる。ブチルゴムとしては、イソブチレンとイソプレンとの共重合体からなる

生ゴムにカーボンブラック等の補強材、クレイ、タルク、炭酸カルシウム等の増量材、ステアリン酸、酸化亜鉛等々の加工助材、加硫剤等を添加して混練した後、圧延、成型したゴム弾性体を用いることができる。加硫剤としては、アルキルフェノールホルマリン樹脂；ジクミルペルオキシド、1, 1-ジ- (t-ブチルペルオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (t-ブチルペルオキシ) ヘキサン等の過酸化物；p-キノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシム等のキノイド；イオウ等を用いることができる。

#### 【0041】

封口体としてゴムを用いたアルミニウム電解コンデンサの場合、ある程度ゴムを通して気体が透過するため、高温環境下においてはコンデンサ内部から大気中へ溶媒が揮発し、また高温高湿環境下においては大気中からコンデンサ内部へ水分が混入する。これらの過酷な環境のもとでコンデンサは静電容量の減少等の好ましくない特性変化を起こす恐れがあるので、溶媒蒸気の透過性を低減させるために、ゴム封口体の表面をテフロン (R) 等の樹脂でコーティングしたり、ベークライト等の板を貼り付けるのが好ましい。封口体は、材質によっては水分を含有するので、乾燥状態で保存したり、封口体の材質を水の発生しないものを用いることが好ましい。

#### 【0042】

また本発明のアルミニウム電解コンデンサは、ハーメチックシール構造や樹脂ケースに密閉した構造（例えば特開平8-148384号公報に記載）のものであってもよい。ハーメチックシール構造や樹脂ケースに密閉した構造のコンデンサにおいては、気体の透過量が極めて小さいため上述の過酷な環境下においても安定した特性を示す。

本発明のアルミ電解コンデンサの形状は特に限定されず、円筒型、長円型、角型、チップ型などの任意の形状にすることができる。

#### 【0043】

本発明に係るアルミニウム電解コンデンサは、上述のアルミニウム電解コンデンサを125℃で50時間加熱した後、該コンデンサの陰極の表面をX線光電子

分光法（以下「XPS」ということがある）により分析した場合、Al 2p スペクトルのピークトップの結合エネルギーが74.0～75.8 eVである。Al 2p スペクトルの結合エネルギーは、アルミニウムの結合状態を表している。この結合エネルギーが74.0～75.8 eVの範囲はAl-O結合のアルミニウムが多いことを表している。75.8 eVより大きい範囲ではAl-F結合のアルミニウムが多く、このような陰極では静電容量、等価直列抵抗などを長期間高水準に維持することが難しい。また、74.0 eVより小さい範囲では金属状態のアルミニウムが多い。

#### 【0044】

XPS分析は、具体的には、次のように行う。

まず、アルミニウム電解コンデンサを125℃の恒温槽中で50時間加熱した後、室温で放冷する。コンデンサを解体し、陰極箔を取り出す。陰極箔は、蒸留水およびアセトンで洗浄・乾燥し、次いで、Arイオンにより2 kVで2分間スパッタリングを行って表面を清浄化した後、XPS分析を行う。XPS分析は、X線源としてAl-K $\alpha$ 線を用い、測定領域は直径800 nmとする。測定は3点で行い、その平均値を求める。巻回型素子構造のコンデンサの場合は、陰極の腐食が起こりやすい最外周部分を分析に用いる。

#### 【0045】

含フッ素アニオンを含むオニウム塩を電解質とする電解液は、25℃における電気伝導率が5～30 mS/cm、125℃における耐電圧が100～250 Vであり、従来の非含フッ素アニオン系の電解液と比較して高い電気伝導率と、高い耐電圧を兼ね備えていることが特徴である。特に、テトラフルオロアルミン酸の第四級アミジニウム塩を電解質とし、 $\gamma$ -ブチロラク톤を溶媒とする電解液系は、電気伝導率20 mS/cm以上、耐電圧150 V以上の極めて優れた特性を示し、この電解液を用いたアルミニウム電解コンデンサは低インピーダンス、高耐電圧、かつ熱安定性に優れたものとなる。しかしながら、このアルミニウム電解コンデンサでは、含フッ素アニオンを含有するオニウム塩とコンデンサの陰極のアルミニウム箔との反応が起こり易く、その結果、陰極の表面がAl-F結合を多く含むようになり、等価直列抵抗(ESR)などのライフ特性の低下、ガ

ス発生によるコンデンサの膨れ等の問題が起こる。しかしながら、本発明に係るアルミニウム電解コンデンサは、電解液中の水分の規制、助剤の添加、陰極材質の選択などにより陰極のフッ素化が阻止されているので、このような問題が発生しない。

#### 【0046】

##### 【実施例】

##### <実施例1>

##### (アルミニウム電解コンデンサの作製)

陽極箔として、厚さ $120\mu\text{m}$ 、純度99.9%のアルミニウム箔を電解エッチングにより拡面化处理し、引き続き、アジピン酸アンモニウム水溶液中で化成電圧160Vの陽極酸化処理により、その表面に酸化アルミニウムからなる誘電体を形成したものを、 $190\text{mm}\times 13.5\text{mm}$ に切断して用いた。

陰極箔としては、厚さ $30\mu\text{m}$ 、純度99.9%のアルミニウム箔を電解エッチングにより拡面化处理したものを、 $200\text{mm}\times 13.5\text{mm}$ に切断して用いた。

セパレータとして、 $218\text{mm}\times 150\text{mm}$ に切断した厚さ $52\mu\text{m}$ のマニラ紙を用いた。

#### 【0047】

電解液としては、乾燥したテトラフルオロアルミン酸の1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリニウム塩25重量部を、低水分グレードの $\gamma$ -ブチロラクトン75重量部に溶解したものをを用いた。この電解液中に含まれる水分量をカールフィッシャー水分計により測定したところ1000ppmであった。

図1に示すように、リード線4（ハンダメッキ導線）が溶接されたタブ端子を取り付けた陽極箔1と陰極箔2の間に、電解液を含浸したセパレータ3を配置して巻回し、コンデンサ素子巻き止め用粘着テープで固定した。このコンデンサ素子の仕様は、定格電圧100V、定格静電容量 $55\mu\text{F}$ である。このコンデンサ素子をケースに収容し、封口してアルミニウム電解コンデンサを作成した。

#### 【0048】

##### (加熱処理及び陰極のXPS分析)

アルミニウム電解コンデンサを125℃の恒温槽中に50時間放置した。放冷後、コンデンサを解体して陰極箔を取り出し、蒸留水およびアセトンにて洗浄、乾燥し、次いで、Arイオンにより2kVで2分間スパッタリングを行った後、表面のXPS分析を行った。

X線光電子分光装置はPHI社製ESCA5700Ci、X線源としてAl-K $\alpha$ を用い、測定領域は直径800 $\mu$ mとした。結果を図3に示す。図3より明かなようにAl2pのピークトップは74.9eVであった。

また、得られたアルミニウム電解コンデンサに温度125℃で100時間の無負荷試験を行い、試験前後で120Hzにおける静電容量および100kHzにおける等価直列抵抗(ESR)を測定した。結果を表-1に示す。

【0049】

<比較例1>

実施例1で用いた電解液に水を添加して水分量を3重量%とした電解液を用いた以外は実施例1と同様に行ってアルミニウム電解コンデンサを作製した。

得られたアルミニウム電解コンデンサは、実施例1と同様に加熱処理及び陰極のXPS分析を行った。結果を図3に示す。図3より明らかなように、Al2pのピークトップは76.0eVであった。

また、実施例1と同様に無負荷試験を行った。結果を表-1に示す。

【0050】

【表1】

表-1

		実施例1	比較例1
陰極表面のAl2pのXPS (eV)		74.9	76.0
静電容量 ( $\mu$ F)	無負荷試験前	54.9	55.0
	無負荷試験後	53.4	52.3
等価直列抵抗 ( $\Omega$ )	無負荷試験前	0.063	0.062
	無負荷試験後	0.064	0.121
無負荷試験前後での外観の変化		変化なし	封口部に膨れあり

【0051】

### ＜実施例 2＞

電解液として、比較例 1 で使用した電解液に p-ニトロ安息香酸 1 重量部を添加した電解液を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ってアルミニウム電解コンデンサを作製した。

得られたアルミニウム電解コンデンサは、実施例 1 と同様に加熱処理及び陰極の XPS 分析を行った結果、Al 2p のピークトップは 74.9 eV であった。

【0052】

### ＜実施例 3＞

電解液として比較例 1 で使用した電解液を用い、さらに、陰極箔としてアジピン酸アンモニウム水溶液中で化成電圧 5 V の陽極酸化処理を行ったアルミニウム箔を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ってアルミニウム電解コンデンサを作製した。

得られたアルミニウム電解コンデンサは、実施例 1 と同様に加熱処理及び陰極の XPS 分析を行った結果、Al 2p のピークトップは 74.9 eV であった。

【0053】

### 【発明の効果】

本発明によれば、インピーダンス特性、熱安定性、耐電圧性などの優位性を保持して、長期安定的に使用できるアルミニウム電解コンデンサを提供することができる。

【0054】

### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の実施例に用いるコンデンサ素子の概略図

【図 2】 本発明の実施例に用いるアルミニウム電解コンデンサの断面図

【図 3】 実施例 1 及び比較例 1 の陰極の Al 2p スペクトル

### 【符号の説明】

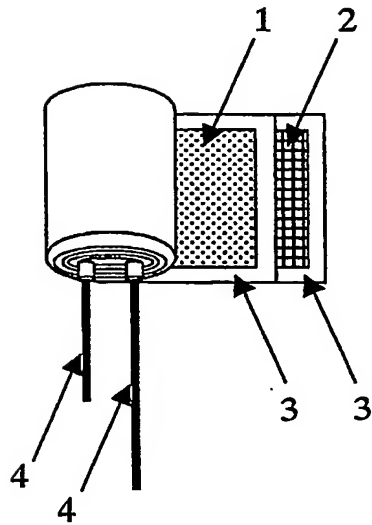
- 1 陽極箔
- 2 陰極箔
- 3 セパレータ
- 4 リード線

- 5 封口ゴム
- 6 外装ケース

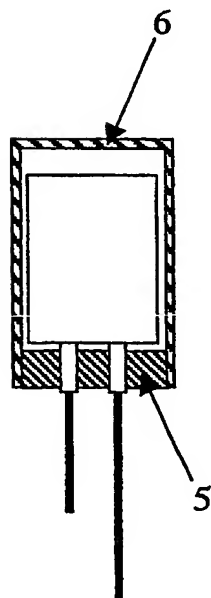
【書類名】

図面

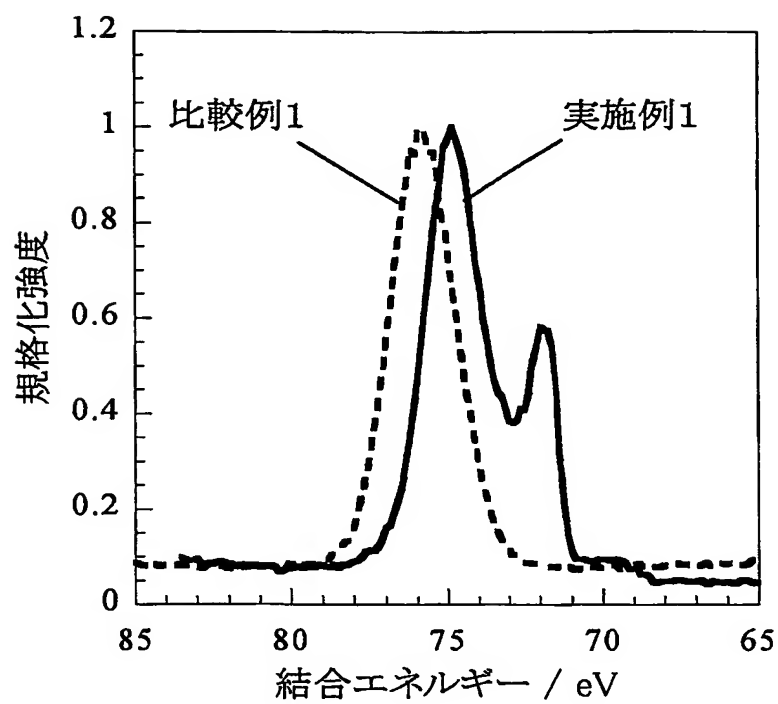
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】 【課題】 インピーダンス特性、熱安定性、耐電圧性などの優位性を保持して、長期安定的に使用することが可能なアルミニウム電解コンデンサを提供すること。

【解決手段】 陽極、アルミニウムからなる陰極、及び含フッ素アニオンのオニウム塩を含有する電解液からなるアルミニウム電解コンデンサであって、125℃で50時間加熱した後のアルミニウム電解コンデンサ中の陰極の表面をX線光電子分光法(XPS)により分析した場合、Al 2pスペクトルのピークトップが74.0～75.8 eVであることを特徴とするアルミニウム電解コンデンサ。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 2 4 1 7 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 9 6 8 ]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 1 0 月 2 0 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱化学株式会社